

# pH 值对氨氮电化学氧化产物与氧化途径的影响

陈金奎<sup>1</sup>, 施汉昌<sup>1\*</sup>, 徐丽丽<sup>2</sup>

(1. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:**研究了含氨氮废水在循环流动式电解槽中的电化学氧化, 讨论了 pH 值对氨氮电化学氧化效果、产物及其途径的影响。结果表明, 在弱碱性条件下, 有利于电解过程中羟基自由基和游离氯的生成, 氨氮的电化学氧化速率较大。在有氯离子存在的情况下, 氨氮电化学氧化过程中有氯胺生成, 氯胺的组成与体系的 pH 值有关。当 pH > 9 时, 一氯胺占优势; 当 pH = 7 时, 一氯胺和二氯胺同时存在, 并且近似相等; 当 pH < 5 时, 主要是二氯胺; pH 值 > 5 时, 可以避免三氯化氮的生成。在电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup> 时, 电解产生的羟基自由基 < 5 × 10<sup>-15</sup> mol/L, 氨氮电化学氧化的 2 种途径中间氧化起主要作用。

**关键词:** 电化学氧化; 氨氮; 氯胺; 羟基自由基; pH

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2277-05

## Effect of pH for the Electrochemical Oxidation Products and Oxidation Pathways of Ammonia

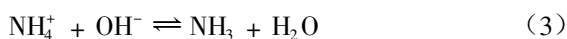
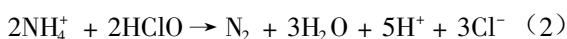
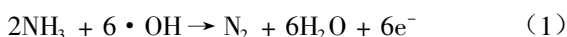
CHEN Jin-luan<sup>1</sup>, SHI Han-chang<sup>1</sup>, XU Li-li<sup>2</sup>

(1. ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Chemical and Environmental Engineering College, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** The electrochemical oxidation of ammonia in wastewater was investigated in a flow electrochemical cell. The effect of pH on ammonia removal efficiency, oxidation products and oxidation pathways was elucidated. The experimental results indicated that, the higher production efficiency of free chlorine and hydroxyl radical can be obtained under the moderate alkaline condition, and the electrochemical oxidation rate of ammonia was higher in this condition. In existence of chloride ions, chloramines produced during the electrolysis of ammonia. The constituent of chloramines related with the pH of reaction system. When pH was higher than 9, monochloramine was dominant; When pH was equal to 7, monochloramine and dichloramine existed at the same time and the concentration of the two chloramines was an approximation of the same; When pH was smaller than 5, most of the production was dichloramine. The production of nitrogen trichloride can be avoided when pH was higher than 5. Under the current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>, the concentration of hydroxyl radical produced by electrolysis was smaller than 5 × 10<sup>-15</sup> mol/L. The indirect oxidation was the dominant reaction in the two pathways of electrochemical oxidation of ammonia.

**Key words:** electrochemical oxidation; ammonia; chloramines; hydroxyl radical; pH

氨氮废水的超标排放造成地表水体和地下水中氮污染物的增加, 造成地表水体富营养化, 影响水质, 产生生态及健康方面的危害<sup>[1]</sup>。电化学氧化法能有效地去除氨氮<sup>[2,3]</sup>, 在处理垃圾渗滤液<sup>[4]</sup>、制革<sup>[5]</sup>、水体养殖<sup>[6]</sup>、化肥厂外排水<sup>[7]</sup>等一些复杂高浓度氨氮废水方面的应用潜力很大。氨氮的电化学氧化去除有 2 种途径。①直接氧化: 氨氮可以直接在 Pt 阳极上失去 3 个电子被氧化成氮气和水<sup>[8]</sup>, 见式(1); ②间接氧化<sup>[9]</sup>: 氯离子首先在阳极上被氧化为游离氯, 然后溶解在水溶液中形成“活性氯”, 作为强氧化剂与氨氮反应产生氮气, 最终使氨氮得到去除。氨氮的间接电化学氧化过程见式(2)。



根据反应式(3), 氨氮在溶液中的存在形态取决于溶液的 pH 值, 当 pH < 7 时, 游离态的氨转化为铵根离子, pH > 11 时只以游离氨的形式存在, 而分子态的氨更容易被电化学氧化。此外, 电解产生的氯气水解形成次氯酸[式(4)]也与 pH 值有关。因此 pH 值会影响氨氮电化学间接氧化的效果和途径。目前, pH 值对氨氮氧化影响的研究报道尚少, 对其氧化产物和氧化途径影响的研究几乎没有。

本实验用网状 Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极为阳极, 网状钛电极为阴极, 较为系统地研究了 pH 值对氨氮电化学氧化效果的影响, 考察了 pH 值对氨氮电化学氧化产物和途径的影响。

收稿日期: 2007-08-23; 修订日期: 2007-10-11

作者简介: 陈金奎(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制。

\* 通讯联系人, E-mail: hanchang@tsinghua.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

电化学氧化氨氮在循环流动式无隔膜电解槽中进行. 试验装置主要由电化学反应器、储水槽、低温恒温水槽、蠕动泵、电极、直流稳压电源和 pH 控制系统等 7 部分组成. 试验装置流程如图 1 所示.

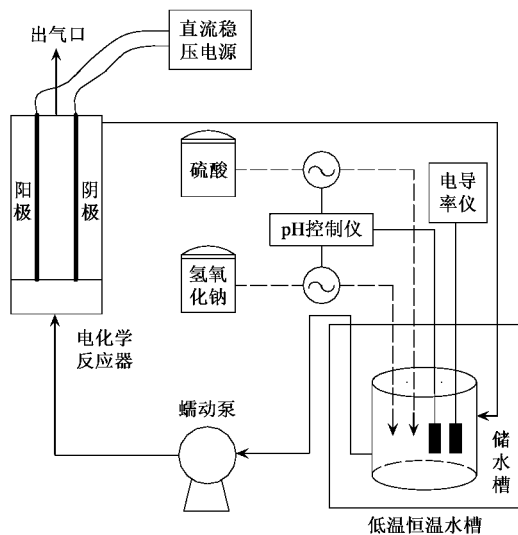


图 1 试验流程示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

反应器和储水槽均由有机玻璃自制而成, 反应器内部净尺寸为 50 mm × 50 mm × 140 mm, 有效容积为 350 mL. 储水槽为圆柱形, 有效容积为 2 L. 反应器中刻有小槽, 以便固定电极极板, 实验中极板间距控制为 5 mm.

试验中使用的电极由北京市化工机械厂加工, 阳极为 Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极, 极板尺寸为 52 mm × 100 mm × 1.2 mm, 极板面积为 52 cm<sup>2</sup>. 阴极为网状钛电极, 阳极和阴极的极板面积比为 1:1.

电解液由蠕动泵输入电化学反应器底部, 经过电化学氧化后从反应器上部流出, 然后进入储水槽形成一个循环, 反应器上部设有出气口用来收集处理反应过程中产生的气体. 储水槽放入低温恒温水槽 (DKB-1615 型, 上海精宏实验设备有限公司) 中, 保持电解过程中水温恒定在 20℃ 左右, 试验过程中的 pH 值由 pH 控制系统 (pH 控制仪 PC-3030A) 进行调控.

### 1.2 电解液的配置

用 NH<sub>4</sub>Cl、NaCl 和去离子水配制初始氨氮浓度为 40 mg/L, 初始氯离子浓度为 400 mg/L 的电解质溶液, 此时电解质的电导率为 1 100 μS/cm 左右.

### 1.3 试验方法

选取极板间距为 5 mm, 电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>, 水温恒定在 20℃, 采用 Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极作为阳极, Ti 电极为阴极. 用去离子水配制相同的电解液, 其中初始氨氮浓度为 40 mg/L, 初始氯离子浓度为 400 mg/L, 进行电解试验.

(1) pH 值对氨氮电化学氧化效果的影响 分别调节电解液的初始和恒定 pH 值为 3、5、7、9、10、11、12 对氨氮配水进行循环电解, 每隔 15 min 取样分析氨氮浓度, 考察 pH 值对电化学氧化效果的影响.

(2) pH 值对氨氮电化学氧化产物的影响 对氨氮配水进行循环电解, 恒定体系 pH 值, 每隔 15 min 取样分析一氯胺、二氯胺、三氯胺的浓度, 考察 pH 值对氨氮电化学氧化产物的影响.

(3) pH 值对氨氮电化学氧化途径的影响 对含氯离子 400 mg/L 的配水进行循环电解, 恒定体系 pH 值, 每隔 15 min 取样分析游离氯和羟基自由基的浓度, 考察 pH 值对氨氮电化学氧化途径的影响.

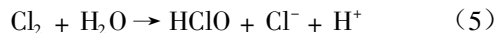
### 1.4 分析指标及方法

试验中常规指标分析均按国家标准方法测定<sup>[10]</sup>. 羟基自由基采用文献[11]的对氯苯甲酸 (*p*-CBA) 高效液相色谱法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对氨氮电化学氧化效果的影响

pH 值随电解的进行而逐渐减小, 这是因为电解氯离子产生氯气溶解于水, 发生反应(4)和(5), 使 pH 值逐渐降低. 在氯离子和氨氮共存的电解液中, 氨氮被游离氯氧化, 反应如式(2)所示, 氨氮氧化反应产生盐酸, 随着电解氧化反应的进行溶液的 pH 值逐渐减小. 因此, 在氨氮的电解氧化过程中, pH 值是逐渐降低的.



实际废水中有机物的电化学氧化产生 CO<sub>2</sub>, 可形成缓冲系统, 使体系的 pH 值相对恒定. 为了使氨氮的氧化能够达到更好的效果, 并模拟实际废水的情况, 研究恒定 pH 值对氨氮去除的影响.

在电解液不同初始 pH (用硫酸和氢氧化钠调节) 和恒定 pH 值 (用 pH 控制系统调节体系的 pH, 控制 pH 值在一定的范围内) 2 种条件下进行氨氮电化学氧化试验, 结果如图 2 所示. 可见 pH 值对氨氮电化学氧化去除的影响不很明显, 在弱碱性条件下, 氨氮的氧化优于强酸强碱条件.

在酸性条件下, 氨氮的氧化速率随初始 pH 值的增加而逐渐增加, 在初始 pH 值等于 4.82 时达到

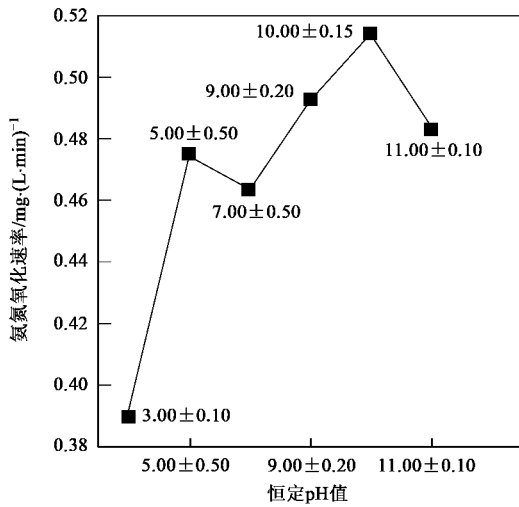
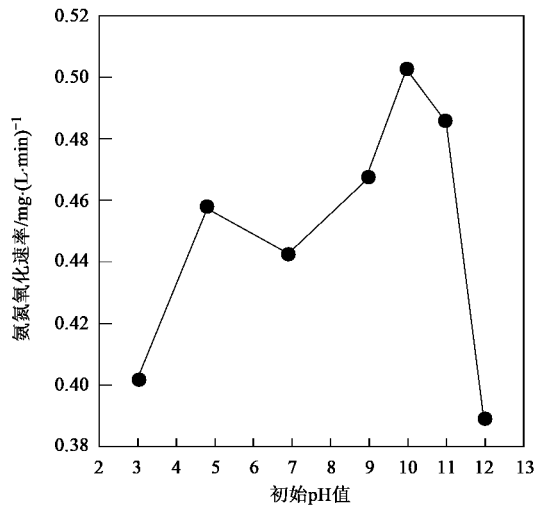
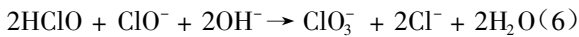


图2 初始 pH 值和恒定 pH 值对氨氮氧化速率的影响

Fig. 2 Effect of initial pH and constant pH on ammonia oxidation rate



最大值.这与陈晓青等<sup>[12]</sup>的研究结果一致,在 pH = 5 左右时,游离氯产率最大.在碱性条件下,氨氮的氧化速率随初始 pH 值的增加而逐渐增大,在初始 pH = 10 时达到最大值.初始 pH > 10 后,氨氮的氧化速率开始下降.这是因为在酸性条件下,电解产生的氯气较容易逸出[式(4)],从而影响氨氮的氧化.随 pH 值的增加,阳极产生的氯气在溶液中的溶解度增加,产生游离氯的量也随着增加,因此加快了氨氮的去除,当 pH > 10 以后,不仅产生的次氯酸根发生还原反应,而且还会发生反应(6),产生 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,从而使游离氯浓度下降,因此氨氮的氧化速率也随之下降.



Stasiuk 等<sup>[13]</sup>研究得出,氨氮氧化的最佳 pH 值为 5 ~ 9; Lin 等<sup>[6]</sup>研究得出,在较高的 pH 值条件下,游离态的氨氮容易被氧化; Devkota 等<sup>[14]</sup>研究表明在高 pH 值条件下,次氯酸(HClO)的氧化效果比次氯酸根(ClO<sup>-</sup>)更有效; Vlyssides 等<sup>[15]</sup>研究发现,在强碱性条件下,由于产生高氯酸根(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>)使氨氮的氧化减小,这时产生的高氯酸根不仅不与氨氮反应,而且减小了次氯酸的产生,阻碍了氨氮的氧化.本研究结果与以上研究结果相一致.

从图2也可以看出,在不同恒定 pH 值条件下,氨氮的氧化速率变化不大,基本都在 0.45 左右,但是在强酸和强碱性条件下,稍微有所降低,氨氮的氧化速率在弱碱性条件下大于酸性和强碱性条件下.这是因为弱碱性条件更有利于游离氯的生成.氨氮的氧化速率在控制 pH 值时略大于不控制 pH 值,但是 pH 值为 10 时除外.

综上所述,在强酸和强碱性条件下都不利于氨氮的去除.这是因为只有在弱碱性条件下,体系中氯离子才会产生 Cl<sup>-</sup> → Cl<sub>2</sub> → ClO<sup>-</sup> → Cl<sup>-</sup> 的氧化还原循环,使氯离子得到有效利用,不会因 Cl<sub>2</sub> 逸出造成损失;同时,在弱碱性条件下,氨氮多以中性分子形式存在,较铵离子更容易氧化<sup>[16,17]</sup>.而在强碱性条件下,会导致在阳极产生 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,使得游离氯浓度减少,间接氧化效率降低.因此,为了保证游离氯的有效生成和利用,体系的 pH 值应控制在弱碱性.

## 2.2 pH 值对氨氮电化学氧化产物的影响

电解过程中产生的次氯酸与氨氮反应会产生氯胺,而 pH 值对氯胺的产生情况会有较大的影响.图 3 ~ 5 分别为恒定 pH 值对一氯胺、二氯胺和三氯化氮产生量的影响.可以看出,一氯胺随 pH 值的增加而逐渐增加,当 pH > 9 时,一氯胺占优势.当 pH = 7 时,一氯胺和二氯胺同时存在,并且近似相等.当 pH

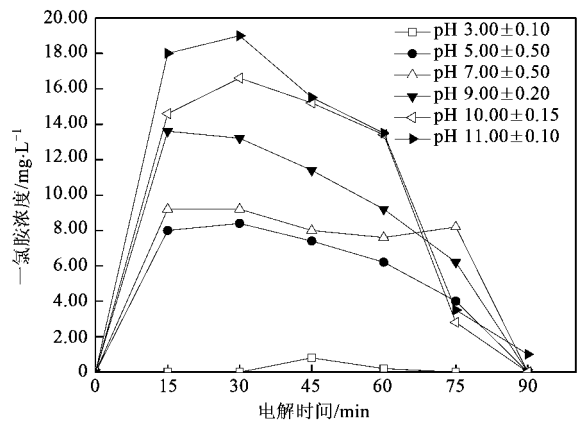


图3 恒定 pH 值对一氯胺产生量的影响

Fig. 3 Effect of constant pH on monochloramine concentration

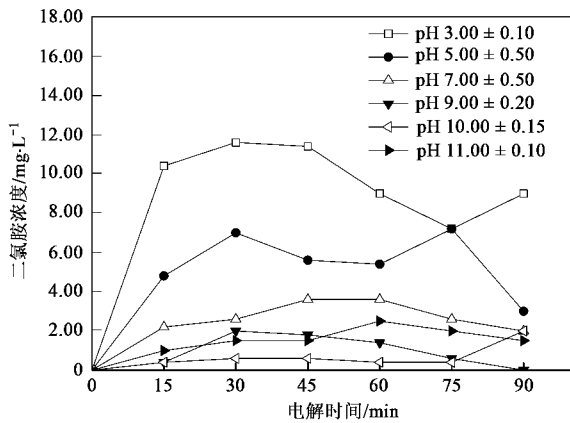


图4 恒定 pH 值对二氯胺产生量的影响

Fig.4 Effect of constant pH on dichloramine concentration

<6.5 时,主要产物为二氯胺.在 pH > 5 时,没有三氯化氮产生,只有在 pH < 5 时才有少量的三氯化氮的出现.三氯化氮是 3 种氯胺中毒性最大的物质,因此为了避免三氯化氮的产生,应控制 pH 值在 5 以上.

图 6 为初始 pH 值和恒定 pH 值对电解过程中游离氯和氯胺产生量的影响(以 pH 7.0 左右为例).可以看出初始 pH 值为 6.92 时产生的游离氯相对较

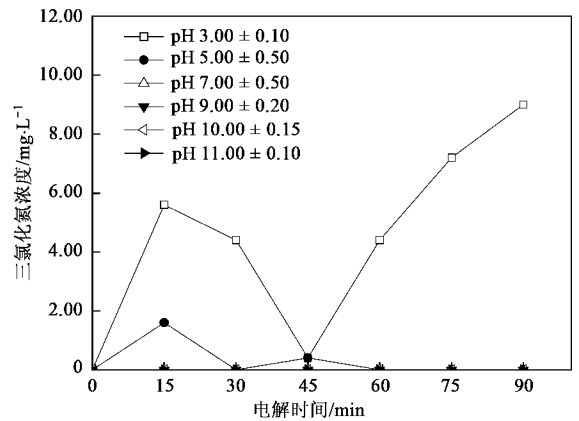


图5 恒定 pH 值对三氯化氮产生量的影响

Fig.5 Effect of constant pH value on nitrogen trichloride concentration

多,随着电解过程中 pH 值的降低产生的二氯胺和三氯化氮较多,恒定 pH 值可以避免三氯化氮的产生.

### 2.3 pH 值对氨氮电化学氧化途径的影响

由反应式(1)和(2)可以看出,羟基自由基和游离氯在 2 种途径的氨氮电化学氧化中起作用,测定不同恒定 pH 值下羟基自由基和游离氯的产生量来

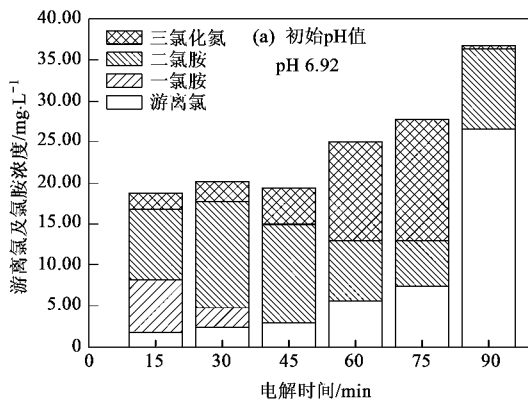
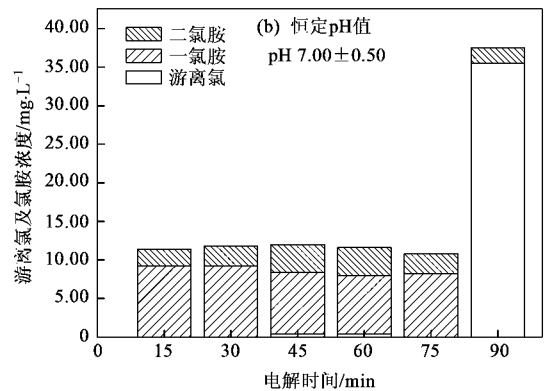


图6 初始 pH 值和恒定 pH 值对游离氯和氯胺产生量的影响

Fig.6 Effect of initial pH and constant pH on free chlorine and chloramines concentration



判断 pH 值对氨氮电化学氧化途径的影响.

用去离子水配制初始氯离子浓度为 400 mg/L 的电解液,通过 pH 控制系统用  $H_2SO_4$  和  $NaOH$  溶液调节体系的 pH,测定电解过程中产生的游离氯的量,如图 7 所示.在上述电解体系中添加对氯苯甲酸 (*p*-CBA) 10 mg/L,通过高效液相色谱测得剩余对氯苯甲酸浓度,根据  $K_{obs} = K_p \times [\cdot OH]$  ( $K_{obs}$  为表观速率常数,由曲线拟合得到,  $K_p$  为反应常数,取  $5 \times 10^9 s^{-1}$ )<sup>[11]</sup> 计算得出电解体系中产生的羟基自由基浓度.研究不同 pH 值条件下,羟基自由基浓度的变化情况

(如图 8),以此推断 pH 值对氨氮直接氧化的影响.

由图 7 可以看出,电解产生的游离氯随着 pH 值的增加而逐渐增大,由此氧化氨氮的速率也增大,这与图 2 的结果相一致.从图 8 可以看出,在酸性条件下,体系中的羟基自由基随 pH 值的增加基本没有明显的变化.在碱性条件下,羟基自由基随 pH 值的升高先升高后下降,在 pH 值为 10 时达到最大值.由此可以推断,在 pH 值为 10 左右时,氨氮的直接氧化效果最好,与图 2 所示的结果相一致,也与 Kim 等<sup>[18]</sup> 的研究结果一致,在弱碱性溶液中,氨氮被电

极表面产生的羟基自由基直接氧化为氮气同时伴有氨氮的吸附反应。

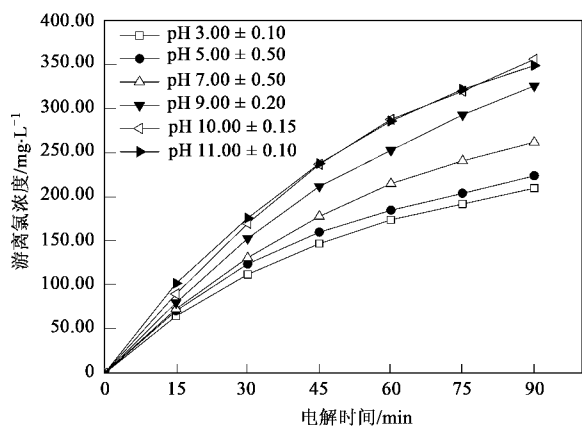


图7 恒定 pH 值对电解产生游离氯浓度的影响

Fig.7 Effect of pH on free chlorine concentration during electrolysis

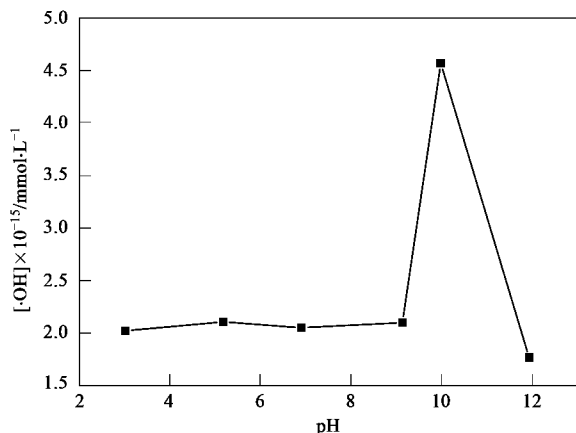


图8 pH 值对电解产生羟基自由基浓度的影响

Fig.8 Effect of pH on hydroxyl radical concentration during electrolysis

电解过程中产生的羟基自由基的浓度基本上小于  $5 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$ , 由此可见氨氮电化学氧化的 2 种途径中间接氧化是起主要作用的。

### 3 结论

(1) 在强酸和强碱性条件下都不利于氨氮电化学氧化去除。在弱碱性条件下, 有利于游离氯的生成, 氨氮的电化学氧化速率较大。

(2) 氨氮的氧化速率在控制 pH 值时略大于不控制 pH 值的, 但是相差不大, 实际应用中可不控制 pH 值。

(3) 在有氯离子的情况下, 氨氮电化学氧化过程中有氯胺生成, 氯胺的组成与体系的 pH 值有关, pH 值大于 5 时, 可以避免三氯化氮的生成。

(4) 弱碱性条件有利于电解过程中羟基自由基和游离氯的生成, 但在  $20 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下, 羟基自由基的浓度远小于游离氯的浓度, 氨氮电化学氧化的 2 种途径中, 间接氧化起主要作用。

### 参考文献:

- [1] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998. 9-10.
- [2] Chen J L, Shi H C, Lu J H. Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$  electrodes [J]. J Appl Electrochem, 2007, 37(10): 1137-1144.
- [3] 徐丽丽, 施汉昌, 陈金鑫.  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$  电极电解氧化含氨氮废水[J]. 环境科学, 2007, 28(9): 2009-2013.
- [4] Chiang L C, Chang J E, Wen T C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate [J]. Wat Res, 1995, 29(2): 671-678.
- [5] Rao N N, Somasekhar K M, Kaul S N, et al. Electrochemical oxidation of tannery wastewater [J]. Env Sci Biotech, 2001, 76: 1124-1131.
- [6] Lin S H, Wu C L. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture [J]. Wat Res, 1996, 30(3): 715-721.
- [7] 林海波, 费建民, 张恒彬, 等. 电催化氧化法处理化肥厂外排废水的研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(4): 36-38.
- [8] Mariner L, Lectz F B. Electro-oxidation of ammonia in wastewater [J]. J Appl Electrochem, 1978, 8: 335-345.
- [9] White G C. The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants [M]. (2nd ed). New York: Van Nostrand Reinhold, 1999. 1153-1202.
- [10] 国家环保总局. 水与废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 刁惠芳. 低压直流电直接电化学消毒法消毒的机制与应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2003. 61-66.
- [12] 陈晓青, 郭世柏, 袁兴中. 电解法制备活性氯的研究[J]. 化学世界, 2001, 8: 395-398.
- [13] Stasiuk W N, Hetling L J, Shuster W W. Nitrogen removal by catalyst-aided breakpoint chlorination [J]. J WPCF, 1974, 46: 78-85.
- [14] Devkota L M, Williams D S, Matta J H, et al. Variation of oxidation-reduction potential along the breakpoint curves in low ammonia effluents [J]. Water Environ Res, 2000, 72(5): 610-617.
- [15] Vlyssides A G, Israilides C J. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system [J]. Environ Pollut, 1997, 97(1-2): 147-152.
- [16] 王鹏, 刘伟藻, 方汉平. 垃圾渗滤液中氨氮的电化学氧化[J]. 中国环境科学, 2000, 20(4): 289-291.
- [17] Benefield L D, Judkins J F, Weand B L. Process chemistry for water and wastewater treatment [M]. New Jersey: Prentice Hall, 1982. 102.
- [18] Kim K W, Kim Y J, Kim I T, et al. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an  $\text{IrO}_2$  anode [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 4356-4364.